

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C09C 3/06, 1/00, C04B 33/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/41840 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Dezember 1996 (27.12.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02017 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Mai 1996 (10.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 20 964.8 8. Juni 1995 (08.06.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH [DE/DE]; Universität des Saarlandes, Im Stadtwald, Gebäude 43, D-66123 Saarbrücken (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, D-66287 Quierschied (DE). KALLEDER, Axel [DE/DE]; Eichendorffstrasse 3, D-66125 Saarbrücken-Dudweiler (DE). (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CN, CZ, JP, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: COATED INORGANIC PIGMENTS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE (54) Bezeichnung: BESCHICHTETE ANORGANISCHE PIGMENTE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The description relates to coated inorganic pigments comprising an inorganic pigment having a coating at least 0.8 µm thick produced by the sol-gel process from glass-forming components and condensed into a xerogel or glass. Said pigments are produced by spray-drying a sol-pigment dispersion possibly followed by the thermal compacting of the xerogel layer into a glass layer. The coated pigments are suitable for the production of enamels and mouldings.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben werden beschichtete anorganische Pigmente, umfassend ein anorganisches Pigment, das eine nach dem Sol-Gel-Verfahren aus glasbildenden Komponenten hergestellte und zu einem Xerogel oder Glas verdichtete Beschichtung mit einer Schichtdicke von mindestens 0,8 µm aufweist. Diese Pigmente werden durch Sprühtrocknung einer Sol-Pigment-Dispersion und gegebenenfalls anschließende thermische Verdichtung der Xerogel-Schicht zu einer Glasschicht hergestellt. Die beschichteten Pigmente eignen sich zur Herstellung von Emails und Formkörpern.</p>		

ATTORNEY DOCKET NUMBER.: 1803-337
SERIAL NUMBER.: 09/756,743
REFERENCE: A98

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

BESCHICHTETE ANORGANISCHE PIGMENTE, VERFAHREN ZU DEREN
HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

Die Erfindung betrifft beschichtete anorganische Pigmente,
ein Verfahren zu deren Herstellung nach dem Sol-Gel-Prozeß
sowie deren Verwendung zur Herstellung von Emails und
Formkörpern.

Es ist bereits bekannt, auf plane Substrate Einkomponenten-
(z.B. SiO_2) oder Mehrkomponenten-Glasschichten nach dem
Sol-Gel-Verfahren aufzubringen; siehe z.B. DE 3719339,
DE 4117041 und DE 4217432. Andererseits ist es bekannt, ..
anorganische Partikel mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens mit
keramischen Beschichtungen zu versehen. Beispielsweise
können SiO_2 -Partikel mit einer ZrO_2 -Schicht oder
Kupferchromspinnell-Teilchen mit einer Mullitschicht
versehen werden. Die Schichtdicke der Beschichtung liegt in
diesen Fällen im nm-Bereich bis ca. 100 nm. Für den Schutz
redoxempfindlicher anorganischer Pigmente gegen Oxidations-
oder Reduktionsprozesse bei Temperaturen im Bereich von 500
bis 700°C, wie sie zur Herstellung von Emails angewandt
werden, sind derart dünne Schichten jedoch ungeeignet, da
sie die Diffusion gasförmiger Stoffe nicht wirksam
unterdrücken können. Außerdem lösen sich die sehr dünnen
Beschichtungen in Gegenwart aggressiver Glasschmelzen, wie
sie z.B. für Emaildekors auf Gläsern verwendet werden, in
kurzer Zeit auf, wodurch das Pigment unter Farbbänderung
zersetzt oder in der Glasmatrix gelöst wird.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es möglich ist,
mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens intakte glasbildende
Schichten auf anorganischen Pigmenten zu erzeugen, deren
Schichtdicke um mehr als eine Größenordnung über der
herkömmlicher Produkte liegt.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb beschichtete anorganische Pigmente, umfassend ein anorganisches Pigment, das eine nach dem Sol-Gel-Verfahren aus glasbildenden Komponenten hergestellte und zu einem Xerogel oder Glas verdichtete Beschichtung mit einer Schichtdicke von
5 mindestens 0,8 μm , vorzugsweise 1 bis 5 μm , aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser beschichteten anorganischen Pigmente,
10 das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) eine oder mehrere glasbildende Komponenten nach dem Sol-Gel-Verfahren zu einem Sol umsetzt,
- b) in dem erhaltenen Sol ein anorganisches Pigment oder eine Pigment-Vorstufe dispergiert,
- 15 c) die Sol-Pigment-Dispersion durch Sprühtrocknen in ein beschichtetes anorganisches Pigment überführt, das eine Xerogel-Beschichtung aufweist, und
- d) gegebenenfalls die Xerogel-Beschichtung durch Wärmebehandlung zu einer glasartigen Schicht verdichtet.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist schließlich die Verwendung der beschichteten anorganischen Pigmente zur Herstellung von Emails und Formkörpern. Um z.B. Emaildekors herzustellen, kann man das erfindungsgemäß beschichtete
25 anorganische Pigment anstelle oder zusammen mit herkömmlichen Pigmenten in üblichen Emailpasten einsetzen.

Aufgrund der erfindungsgemäßen Beschichtung der anorganischen Pigmente ist es möglich,

30 a) die anorganischen Pigmente im Temperaturbereich von 500 bis 1.200°C über einen für die Weiterverarbeitung ausreichenden Zeitraum gegen chemische (Oxidation, Reduktion, Zersetzung) oder physikalische (Schmelzen, Sublimieren, Verdampfen, Ostwald-Reifung) Veränderung
35 zu schützen, so daß keine Änderung der optischen Eigenschaften (z.B. Farbänderung) eintritt;

- b) - ausreichend haftende Emaildekors mit hohen Pigmentanteilen bis zu 60 Gew.-% herzustellen;
- c) den Schwermetallanteil in Emaildekors zu reduzieren bzw. die Einbrandtemperatur des Emails zu senken, da das Glas der Beschichtung zur Herstellung des Emailverbundes nur angeschmolzen werden muß und deutlich höhere Viskosität aufweisen kann als bei herkömmlichen Emails auf Basis von Glasfritten;
- d) die Einbrandtemperatur von Emaildekoren mit nanoskaligen Pigmenten (z.B. auf Edelmetallkolloidbasis) durch Kapselung der nanoskaligen Pigmente in einer hochschmelzenden Matrixumhüllung auf Temperaturen $\leq 1.200^{\circ}\text{C}$ zu erhöhen.
- e) Emails herzustellen, die nur aus freifließenden sphärischen Partikeln bestehen, wodurch die Verarbeitbarkeit wesentlich verbessert wird.

Für die Zwecke der Erfindung geeignete anorganische Pigmente sind z.B. Metall-Pigmente wie Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Pd und Pt; und Metalloxid-Pigmente wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Cu_2O , In_2O_3 , Mn_2O_3 , PbO, PdO, SnO_2 , TiO_2 , ZnO und ZrO_2 . Ebenfalls geeignet sind Metallhalogenide wie AgCl, AgBr, $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ und CuCl; Metallcarbide wie TiC und B_4C ; Metallnitride wie BN und TiN; Metallarsenide wie Cd_3As_4 ; Metallphosphide wie Cd_3P_2 ; Metallchalkogenide (Sulfide, Selenide, Telluride) wie AgS, CdS, HgS, PbS, FeS_2 , MoS und ZnS, CdSe, ZnSe und CdTe sowie Mischphasen wie ZnSe/PbS_2 und CdS/PbS_2 . Eine weitere Gruppe geeigneter Pigmente sind Nichtmetall-Pigmente, in erster Linie Kohlenstoff z.B. in Form von Graphit oder Ruß; Nichtmetalloxid-Pigmente wie SiO_2 ; und Mineralien wie Glimmer, Spinelle, z.B. Magnetit oder Kupferchromspinell, Schwerspat (BaSO_4) oder Flußspat (CaF_2).

Die Teilchengröße der anorganischen Pigmente kann im Nanometer-Bereich von 0,5 bis 500 nm, vorzugsweise 1 bis 100 nm und insbesondere 1 bis 25 nm, oder aber im Mikrometer-Bereich von 0,5 bis 100 μm , vorzugsweise 1 bis 50 μm und insbesondere 1 bis 5 μm , liegen.

Im Falle von nanoskaligen Pigmenten können mehrere Pigmentpartikel von dem Xerogel- oder Glasüberzug umschlossen sein. Die mikroskopischen Pigmentpartikel werden dagegen vorzugsweise einzeln beschichtet, jedoch können auch einige Pigmentpartikel mit einer gemeinsamen Xerogel- oder Glas-schicht überzogen sein. Die geometrische Form der Pigmentpartikel ist beliebig, vorzugsweise jedoch sphärisch. Neben kugelförmigen Teilchen können auch plättchenförmige oder stäbchenförmige Pigmentteilchen angewandt werden.

Die Beschichtung der erfindungsgemäßen Pigmente hat eine Zusammensetzung, die einer üblichen Einkomponenten- oder Mehrkomponenten-Glaszusammensetzung entspricht. Geeignete Einkomponentensysteme sind z.B. SiO_2 , TiO_2 und ZrO_2 . Verwendbare Mehrkomponentensysteme sind z.B. Zweikomponentensysteme wie 70-90 Gew.% SiO_2 /10-30 Gew.% B_2O_3 ; Dreikomponentensysteme wie $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ und $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; und Vierkomponentensysteme wie 65-92 Gew.% PbO /5-20 Gew.% B_2O_3 /2-10 Gew.% SiO_2 /1-5 Gew.% ZnO . Weitere Beispiele für geeignete Glaszusammensetzungen sind bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) und in den DE 1941191, DE 3719339, DE 4117041 und DE 4217432 genannt.

Zur Herstellung der beschichteten anorganischen Pigmente werden zunächst eine oder mehrere glasbildende Komponenten nach dem Sol-Gel-Verfahren zu einem Sol umgesetzt. Dies kann beispielsweise nach den in den oben genannten Druckschriften beschriebenen Methoden erfolgen, z.B. durch Hydrolyse

und Kondensation einer flüssigen oder in einem Lösungsmittel gelösten Verbindung eines oder mehrerer Elemente aus der Gruppe Si, Al, Pb, Bi, P, Ti, Zn, Zr oder eines entsprechenden Vorkondensats, gegebenenfalls in Kombination mit im Reaktionsmedium löslichen Verbindungen mindestens eines Elements aus der Gruppe der Alkalimetalle (z.B. Na, K, Li), Erdalkalimetalle (z.B. Ca, Mg, Ba) und Bor und gegebenenfalls in Anwesenheit eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators. Wegen weiterer Einzelheiten der Sol-Herstellung wird auf die oben genannte Literaturstelle von C.J. Brinker et al. und die oben genannten Patentschriften hingewiesen.

In dem erhaltenen Sol wird dann das anorganische Pigment oder eine Pigment-Vorstufe dispergiert, die unter den Bedingungen der anschließenden Sprühtrocknung und Wärmebehandlung in das gewünschte Pigment überführt wird. Zu diesem Zweck kann die Wärmebehandlung z.B. unter oxidativen oder reduktiven Bedingungen durchgeführt werden.

Die Dispergierung erfolgt vorzugsweise durch Ultraschall-Desintegration. Im Falle der Verwendung nanoskaliger Pigmente können die Dispersionen gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Komplexbildner stabilisiert werden.

Anschließend wird die erhaltene Sol-Pigment-Dispersion sprühgetrocknet, im Falle von wäßrigen Systemen vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 150°C. Hierbei entstehen mit einer Xerogel-Beschichtung versehene Pigmentpartikel mit einer Teilchengröße von 2 bis 100 µm, vorzugsweise 2 bis 10 µm.

Die Xerogel-Beschichtung kann gegebenenfalls anschließend in einem Sinterprozeß bei Temperaturen im Transformationsbereich der angewandten Glaszusammensetzung zu einer Glasschicht verdichtet werden. Die Verdichtung kann in Luft oder z.B. in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden.

Die Aufheizgeschwindigkeit liegt bis zu Temperaturen, in denen synthesebedingte Restgruppen (z.B. organische Reste oder anorganische Reste wie Nitratgruppen) aus der Beschichtung entweichen, vorzugsweise in der Größenordnung von wenigen K/min. Oberhalb dieser Temperatur kann die weitere Verdichtung bis zur Endtemperatur mit deutlich höheren Aufheizgeschwindigkeiten bis zu 100 K/min erfolgen. Die Haltezeit bei der Verdichtungstemperatur ist von der Verdichtungstemperatur abhängig und bewegt sich im Bereich von einigen Minuten bis zu etwa 1 Stunde. Werden zur Verdichtung der Glasschicht Temperaturen angewandt, die deutlich oberhalb der Transformationstemperatur der Glaszusammensetzung liegen, so muß durch geeignete Maßnahmen (z.B. Wirbelschicht, Fallofen) ein Zusammenschmelzen der Partikel verhindert werden.

Zur Herstellung von Emails werden die beschichteten anorganischen Pigmente mit üblichen Zusätzen wie Glasfritte und organischen Bindemitteln zu Emailpasten verarbeitet, die sich auf herkömmliche Weise zu Emaildekors verarbeiten lassen. Anstelle der Glasfritte und der organischen Bindemittel können auch Sole oder Gele entsprechender Zusammensetzung in Verbindung mit geeigneten Zusätzen zur Einstellung der für die jeweilige Dekorierungstechnik (z.B. Siebdruck, Offsetdruck, Ink-Jet-Verfahren) erforderlichen Rheologie und/oder Zusätzen zum Erreichen der für die Weiterverarbeitung erforderlichen Haftung verwendet werden.

Formkörper können ebenfalls mit Hilfe bekannter Methoden hergestellt werden, nach denen trockene Pulver, Suspensionen und Pasten verarbeitet werden, die ein Newtonsches oder strukturviskoses, thixotropes, rheopexes bzw. dilatantes Fließverhalten aufweisen.

Die Glasbeschichtung der erfindungsgemäßen beschichteten anorganischen Pigmente übt hierbei nicht nur eine Schutzfunktion für das Pigment aus, sondern übernimmt auch die

Bindemittelfunktion.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

5

BEISPIEL 1

Herstellung eines Komposit-Emails auf Basis eines Glases
der Zusammensetzung $83,0\text{PbO}-13,0\text{B}_2\text{O}_3-2,4\text{SiO}_2-1,6\text{ZnO}$ und
eines Pigments (wahlweise CuCr_2O_4 oder Fe_3O_4)

10

Ausgangsmaterialien: 120,0 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
4,2 g Zinkacetatdihydrat
600 ml Wasser
12,0 ml 0,1 M Salpetersäure
7,98 g Tetraethoxysilan (TEOS)
38,81 g Trimethylborat in 24 ml Ethanol
97,3 g Pigment (CuCr_2O_4 oder Fe_3O_4)

15

In einem 1000 ml Zweihals-Rundkolben mit Rückflußkühler und
Tropftrichter werden 120,0 g Blei(II)-nitrat und 4,2 g
Zinkacetatdihydrat in 600 ml Wasser gelöst. Man versetzt
mit 12,0 ml 0,1 M Salpetersäure und anschließend mit 7,98
ml TEOS. Nach Erwärmung auf 60°C gibt man 37,81 ml
Trimethylborat in 24 ml Ethanol tropfenweise hinzu und
rührt drei Stunden bei gleicher Temperatur. Man erhält ein
farbloses, transparentes Sol.

20

In diesem Sol werden mittels Ultraschall-desintegration 97,4
g des entsprechenden Pigments dispergiert. Die Pigment-
Sol-Suspension wird bei einer Düsentemperatur von 130°C
sprühgetrocknet. Man erhält ein schwarzes Pulver, das
synthesebedingt Restgruppen enthält, welche durch eine
zweistündige Temperaturbehandlung bei 475°C entfernt
werden.

30

35

Der erhaltene Kompositwerkstoff wird nach Zusatz
herkömmlicher Siebdruckadditive auf herkömmliche Weise
mittels Siebdruck verdruckt. Das nach dem Einbrennen bei
Temperaturen von 500 bis 700°C erhaltene Dekor besteht zu
5 jeweils 50% aus Glas und Pigment.

BEISPIEL 2

10 Herstellung eines Komposit-Emails auf Basis einer Glas-
fritte der Zusammensetzung $89,6\text{PbO}-5,2\text{B}_2\text{O}_3-5,2\text{SiO}_2$ und
Graphit.

Ausgangsmaterialien: 26,59 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
100 ml Wasser
15 2,6 ml 0,1 M Salpetersäure
3,61 g Tetraethoxysilan (TEOS)
3,101 g Trimethylborat in 3,0 ml
Ethanol
8,6 g Graphit

20 Die Herstellung des Sols, der Pigment-Sol-Dispersion sowie
deren Sprühtrocknung erfolgen wie in Beispiel 1. Mit diesem
System hergestellte Materialien können im Außeneinbrand bei
Temperaturen von 500 bis 700°C verarbeitet werden.

25

BEISPIEL 3

Herstellung von Komposit-Materialien auf Borosilikatbasis
(15 Mol% B_2O_3 , 85 Mol% SiO_2)

30

Ausgangsmaterialien: 7 ml Ethanol
30 ml 0,15 M HCl
86,8 ml Tetraethoxysilan (TEOS)
35 35,21 ml Trimethylborat (TMB)
20 g Magnetit

Ethanol, TEOS und die Hälfte der benötigten HCl werden vermisch. Nach Hydrolyse des TEOS wird TMB tropfenweise zugegeben und anschließend 2 h bei 50°C gerührt. Anschließend werden die restliche HCl und das Magnetitpigment zugegeben und 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Die Sprühtrocknung erfolgt analog Beispiel 1. Anschließend wird das beschichtete Pigment bei 700°C in N₂-Atmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min mit einer Haltezeit von 1 h und einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 5 K/min getempert.

BEISPIEL 4

Herstellung eines Komposit-Emails auf Borosilikatbasis (14 Mol% B₂O₃, 86 Mol% SiO₂)

Ausgangsmaterialien: 7 ml Ethanol
34,8 ml 0,15 M HCl
100,5 ml Tetraethoxysilan (TEOS)
23,8 ml Trimethylborat (TMB)
20 g Magnetit

Die Herstellung des Sols, der Pigment-Sol-Dispersion sowie deren Sprühtrocknung erfolgen analog Beispiel 3. Die thermische Nachbehandlung des Pigments zur Verdichtung der Beschichtung erfolgt jedoch bei 800°C in N₂-Atmosphäre. Durch die Beschichtung erhöht sich die zur Oxidation des Magnetits erforderliche Temperatur von 280°C auf 780°C (gemessen mittels DTA bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min in synthetischer Luft).

BEISPIEL 5

Herstellung eines Komposit-Emails auf Phosphorborosilikatbasis (10P₂O₅-11B₂O₃-79SiO₂)

Ausgangsmaterialien: 20 ml Ethanol

87,6 ml 0,15 M HCl

270 ml Tetraethoxysilan (TEOS)

117,7 ml Trimethylborat (TMB)

5 27,2 g P_2O_5

50 g Magnetit

10 Ethanol, TEOS und die Hälfte der benötigten HCl werden vermischt. Nach Hydrolyse des TEOS wird TMB tropfenweise zugegeben und anschließend 2 h bei 50°C gerührt.

Anschließend werden die restliche HCl, danach das P_2O_5 und zuletzt das Magnetitpigment zugegeben und 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Die Sprühtrocknung erfolgt analog Beispiel 1. Anschließend wird das beschichtete
15 Pigment bei 720°C in N_2 -Atmosphäre mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 K/min mit einer Haltezeit von 1 h und einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 5 K/min getempert.

BEISPIEL 6

20

Herstellung eines Schwarzpigmentes auf Basis eines Borosilikat-Xerogels

Ausgangsmaterialien: 24,28 g Tetraethoxysilan (TEOS)

25 20 ml 10%-ige Essigsäure

8,96 g Trimethylborat (TMB)

30 In einem 250 ml Einhals-Rundkolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 24,28 g TEOS und 20 ml 10%-ige Essigsäure gemischt. Nach Erwärmung auf 50°C versetzt man tropfenweise mit 8,96 g TMB und rührt eine Stunde bei dieser Temperatur.

35 Das so erhaltene farblose, transparente Sol wird bei einer Düsentemperatur von 130°C im Sprühtrockner getrocknet. Zur Herstellung des Schwarzpigmentes, bestehend aus

Kohlenstoff-Kolloiden und einer Borosilikatmatrix der Zusammensetzung $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3$, wird dieses weiße Xerogelpulver mit einer Heizrate von 15 K/min auf 750°C erhitzt und diese Temperatur eine Stunde gehalten. Die Temperaturbehandlung kann dabei wahlweise in Luft- oder Inertgasatmosphäre erfolgen. Die Schwarzfärbung des resultierenden Pulvers stammt von Kohlenstoff-Kolloiden, die infolge unvollständiger Verbrennung restlicher organischer Gruppen im Xerogel verbleiben.

Dieses Schwarzpigment kann durch Zusatz üblicher Glasfritten und Siebdruckadditive zu einem schwarzen Emaildekor verarbeitet werden. Im Einbrandbereich von 500°C bis 700°C treten sowohl beim Innen- als auch beim Außeneinbrand keine Verfärbungen des Dekors auf.

BEISPIEL 7

Einbettung von Au-Kolloiden in eine SiO_2 -Matrix

Ausgangsmaterialien: 100 ml 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTS)

12,2 ml Wasser

6,98 ml 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTS)

50 ml Ethanol

1,79 g Tetrachlorogoldsäurehydrat ($\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$)

In einem 250 ml Dreihals-Rundkolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 100 ml GPTS und 12,2 ml H_2O gemischt. Danach wird das Gemisch 2 h auf 120°C erhitzt und unter Rückfluß erhitzt. In einem zweiten Ansatz wird in einem 100 ml Zweihalskolben 1,79 g $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Ethanol gelöst und tropfenweise mit 1,16 ml APTS in einem Verhältnis von 1:1 vorkomplexiert. Die erhaltene Goldlösung

wird dann vorsichtig in das vorhydrolysierte GPTS-Sol eingerührt. Zu dem goldhaltigen GPTS-Sol wird dann noch 5,81 ml APTS langsam unter Zutropfen eingerührt und die fertige Lösung noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt.

5

Das so erhaltene orangerote, transparente Sol wird bei einer Düsentemperatur von 110°C im Sprühtrockner getrocknet. Zur Herstellung des Rotpigmentes, bestehend aus Gold-Kolloiden und einer Silikatmatrix SiO_2 , wird dieses orangefarbene Xerogelpulver mit einer Heizrate von 70 K/h auf 1000°C erhitzt und diese Temperatur 15 Minuten gehalten. Die Temperaturbehandlung erfolgt in Luftatmosphäre. Die Rotfärbung des resultierenden Pulvers stammt von Au-Kolloiden im Größenbereich von 2 nm bis 50 nm, die durch Reduktion der Goldionen durch die organischen Bestandteile des Xerogels entstanden sind.

10

15

BEISPIEL 8

Herstellung von beschichteten magnetischen Pigment-Partikeln

20

Es wurden 6 verschiedene Sole verwendet. Die Herstellung der Sole wurde nach folgenden Schemata durchgeführt:

25

Sol 1 ($\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 7:3$):

Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter ständigem Rühren durchgeführt.

86,6 ml Tetraethylorthosilicat
+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol
+ 14,1 ml 0,15 M HCl

30

Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird. Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von + 37,8 ml Trimethylborat.

35

Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten.
Danach erfolgt die Zugabe von + 14,1 ml 0,15 M HCl.

Sol 2 ($\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$):

- 5 Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter
ständigem Rühren durchgeführt.
100,5 ml Tetraethylorthosilicat
+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol
+ 16,3 ml 0,15 M HCl

10

Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei
Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird.
Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von
+ 25,6 ml Trimethylborat.

- 15 Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten.
Danach erfolgt die Zugabe von + 16,3 ml 0,15 M HCl.

Sol 3 ($\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 85:15$):

- 20 Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter
ständigem Rühren durchgeführt.
107,8 ml Tetraethylorthosilicat
+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol
+ 17,5 ml 0,15 M HCl

- 25 Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei
Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird.
Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von + 19,4 ml
Trimethylborat.

- Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten.
30 Danach erfolgt die Zugabe von + 17,5 ml 0,15 M HCl.

Sol 4 ($\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 4:1$; 2 Mol% P_2O_5):

- Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter
ständigem Rühren durchgeführt.
35 100,5 ml Tetraethylorthosilicat
+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol

14

+ 16,3 ml 0,15 M HCl

Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird.

5 Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von

+ 25,6 ml Trimethylborat.

Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten.

Danach erfolgt die Zugabe von

10 + 16,3 ml 0,15 M HCl

+ 1,63 g P_2O_5

Sol 5 ($SiO_2:B_2O_3 = 4:1$; Mol% Al_2O_3):

15 Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter ständigem Rühren durchgeführt.

100,5 ml Tetraethylorthosilicat

+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol

+ 16,3 ml 0,15 M HCl

20 Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird.

Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von

+ 25,6 ml Trimethylborat.

Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten.

25 Danach erfolgt die Zugabe von

+ 16,3 ml 0,15 M HCl

+ 3,06 g $AlCl_3$.

Sol 6 ($SiO_2:B_2O_3 = 4:1$; Mol% ZrO_2):

30 Die Synthese wurde in einem 250 ml Rundkolben unter ständigem Rühren durchgeführt.

100,5 ml Tetraethylorthosilicat

+ 7 ml wasserfreies unvergälltes Ethanol

+ 16,3 ml 0,15 M HCl

35

Es entsteht ein zweiphasiges Gemisch, welches bei Raumtemperatur solange gerührt wird, bis es einphasig wird. Danach erfolgt tropfenweise die Zugabe von + 25,6 ml Trimethylborat, + 5,15 ml Zirkon(IV)-propylat, 70 Gew.% Lsg in 1-Propanol. Anschließend wird das Sol 2 Stunden bei 50°C gehalten. Danach erfolgt die Zugabe von + 16,3 ml 0,15 M HCl.

Nach weiteren 2 Stunden bei 50°C werden in jeweils 150 ml der Sole 22,5 g Glimmer (Iriodin 600) eingerührt und anschließend mit einem Sprühtrockner beschichtet. Die Düsentemperatur des Sprühtrockners betrug 134°C.

Das durch den Sprühtrockenprozeß erhaltene Pulver wurde anschließend einer Temperaturbehandlung unter Stickstoffatmosphäre (90 l/h) unterzogen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug hierbei 1 K/min und die Haltezeit betrug 2 Stunden bei der erreichten Maximaltemperatur. Diese Temperatur lag bei der Beschichtung mit Sol 1 bei 750°C, bei der Beschichtung mit Sol 2 bei 860°C und bei den übrigen Beschichtungen bei 800°C. Nach dem Sinterprozeß wurde der Ofen abgeschaltet und das Pulver auf Raumtemperatur abgekühlt.

BEISPIEL 9

Herstellung eines Schwarzpigments auf Sol-Gel-Basis durch thermisches Verdichten von Xerogelen der Ziel-Zusammensetzung $99,5\text{SiO}_2 - 0,5\text{Na}_2\text{O}$ (% Stoffmengenanteile)

Ausgangsmaterialien: 17,84 g Methyltriethoxysilan (MTEOS)
5,20 g Tetraethoxysilan (TEOS)
7,0 ml Kieselöl Bayer Levasil 300/30
0,18 ml konz. Salpetersäure
118 mg Natriumformiat in
0,64 ml Ameisensäure

In einem 50 ml Becherglas werden 17,84 g MTEOS und 5,20 g TEOS mit 7,0 ml Kieselöl vermischt und anschließend mit 0,18 ml HNO_3 versetzt. Nach ca. 2minütigem Rühren werden 114 mg Natriumformiat in 0,64 ml Ameisensäure zugesetzt. Das transparente Sol wird anschließend 15 min bei Raumtemperatur gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels 24 h bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Aus diesem Xerogel wird das entsprechende Schwarzpigment durch rasches Verdichten bei einer Heizrate von 10 K/min und einer Zieltemperatur von 750°C hergestellt. Die Temperaturbehandlung kann sowohl an der Luft als auch in Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden.

Dieses Schwarzpigment kann unter Zusatz entsprechender Glasfritten und Siebdrucköle mittels Siebdruck auf herkömmliche Art verdrückt und eingebrannt werden. Die Temperatur richtet sich dabei nach dem verwendeten Glas.

BEISPIEL 10

Herstellung eines Au-Kolloidhaltigen SiO_2 -Pulvers auf GPTS/TEOS-Basis

Ausgangsmaterialien: 36 ml 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTS)

9 ml Tetraethoxysilan (TEOS)

6,5 ml 0,1M Salpetersäure

1,79 g Tetrachlorogoldsäurehydrat

$\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

80 ml Ethanol

6,67 ml N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilan (DIAMO)

In einem 250 ml Dreihals-Rundkolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 36 ml GPTS und 9 ml TEOS mit 25 ml Ethanol gemischt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Danach

werden 6,5 ml 0,1M Salpetersäure langsam zugetropft und das Gemisch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das erhaltene GPTS /-TEOS-Sol wird mit 25 ml Ethanol verdünnt.

- 5 In einem zweiten Ansatz wird in einem 100 ml Zweihalskolben 1,79 g $\text{H[AuCl}_4\text{] H}_2\text{O}$ in 30 ml Ethanol gelöst und langsam unter heftigem Rühren 1,10 ml DIAMO zugetropft. Eine weitere Lösung wird durch Zugabe von 5,57 ml DIAMO zum vorhydrolysierten GPTS / TEOS-Sol erhalten. Diese Gemisch
- 10 wird langsam und unter heftigem Rühren bei Raumtemperatur in die goldhaltige Lösung überführt und anschließend 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Das orangerote klare Sol wird dann am Rotationsverdampfer vorsichtig einrotiert. Der Druck wird zunächst auf 250 mbar reduziert und gleich-
- 15 zeitig die Badtemperatur von Raumtemperatur auf 50°C erhöht. Sobald kein Abdestillieren von Lösungsmittel mehr beobachtet werden kann, wird der Druck auf 150 mbar reduziert. Das zurückbleibende viskose Sol wird in einen Polypropylenbecher gegossen und 8 h bei 40°C getrocknet.
- 20 Anschließend wird das orangefarbene Xerogel gemahlen, mit einer Heizrate von 30 K/h auf 150°C erhitzt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Das erhaltene tiefrote Pulver wird erneut aufgemahlen und anschließend mit einer Heizrate von 70 K/h auf 1000°C erhitzt, bei dieser Temperatur 10 min
- 25 gehalten und im geschlossenen Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Beschichtete anorganische Pigmente, umfassend ein anorganisches Pigment, das eine nach dem Sol-Gel-Verfahren aus glasbildenden Komponenten hergestellte und zu einem Xerogel oder Glas verdichtete Beschichtung mit einer Schichtdicke von mindestens 0,8 μm aufweist.
2. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ausgewählt ist unter Metall-Pigmenten wie Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Pd und Pt.
3. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ausgewählt ist unter Metalloxid-Pigmenten wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Cu_2O , In_2O_3 , Mn_2O_3 , PbO, PdO, SnO_2 , TiO_2 , ZnO und ZrO_2 .
4. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ausgewählt ist unter Metallverbindungs-Pigmenten wie Metallhalogeniden, Metallcarbiden, Metallnitriden, Metallarseniden, Metallphosphiden und Metallchalkogeniden (Sulfiden, Seleniden, Telluriden).
5. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ausgewählt ist unter Nichtmetall-Pigmenten wie Kohlenstoff.
6. Beschichtete anorganische Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment ausgewählt ist unter Nichtmetalloxid-Pigmenten wie SiO_2 oder Mineralien wie Glimmer, Spinellen, Schwerspat oder Flußspat.

7. Beschichtete anorganische Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das unbeschichtete Pigment eine Teilchengröße im Bereich von 0,5 nm bis 100 µm hat.
- 5
8. Beschichtete anorganische Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung eine Zusammensetzung hat, die einer üblichen Einkomponenten- oder Mehrkomponenten-Glaszusammensetzung entspricht.
- 10
9. Beschichtete anorganische Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Beschichtung mit einer Schichtdicke von 1 bis 5 µm aufweisen.
- 15
10. Beschichtete anorganische Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Korngröße von 2 bis 100 µm aufweisen.
- 20
11. Verfahren zur Herstellung der beschichteten anorganischen Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 25
- a) eine oder mehrere glasbildende Komponenten nach dem Sol-Gel-Verfahren zu einem Sol umsetzt,
- b) in dem erhaltenen Sol ein anorganisches Pigment oder eine Pigment-Vorstufe dispergiert,
- c) die Sol-Pigment-Dispersion durch Sprühtrocknen in ein beschichtetes anorganisches Pigment überführt, das eine Xerogel-Beschichtung aufweist, und
- 30
- d) gegebenenfalls die Xerogel-Beschichtung durch Wärmebehandlung zu einer glasartigen Schicht verdichtet.
- 35

12. Verwendung der beschichteten anorganischen Pigmente nach Anspruch 1 zur Herstellung von Emails und Formkörpern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: mal Application No
PCT/EP 96/02017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09C3/06 C09C1/00 C04B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 261 955 (SADASHIV K. NADKARNI) 16 November 1993 see claims 1,2,10,14,21 ---	1,2,8,11
P,X	EP,A,0 665 004 (LUCKY LTD.) 2 August 1995 see page 4, line 24-35 see page 5, line 42-45; claims 1-3,7 ---	1,3,6,8, 11
X	DATABASE WPI Week 9009 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-062693 XP002014027 & JP,A,02 014 819 (NIPPON SHASHIN INSA) , 18 January 1990 see abstract --- -/--	1,3,8, 11,12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 1996

Date of mailing of the international search report

03. 10. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/02017

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 9529 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-220736 XP002014028 & JP,A,07 133 211 (AYATSURA KESHOHIN; FUJI SHIKISO) , 23 May 1995 see abstract ---	1,3,6,9, 11
A	EP,A,0 455 933 (DEGUSSA) 13 November 1991 see page 2, line 42-50; claims 1-4,6 ---	1,3,6-8, 12
A	DE,A,24 24 599 (MIZUSAWA) 12 December 1974 see claims 1,2 ---	1,8
A	DATABASE WPI Week 8523 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-137874 XP002014029 & JP,A,60 072 963 (HONSHU PAPER MFG.; TOYO DENKA KOGYO) , 25 April 1985 see abstract -----	1,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int: nal Application No

PCT/EP 96/02017

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5261955	16-11-93	NONE	
EP-A-665004	02-08-95	JP-A- 8040830	13-02-96
EP-A-455933	13-11-91	DE-C- 4014928	17-10-91
		AT-T- 106932	15-06-94
		DE-D- 59101828	14-07-94
		ES-T- 2055461	16-08-94
		JP-A- 4227769	17-08-92
		US-A- 5194089	16-03-93
DE-A-2424599	12-12-74	JP-A- 50007823	27-01-75
		GB-A- 1467506	16-03-77

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02017

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C09C3/06 C09C1/00 C04B33/14		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C09C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,5 261 955 (SADASHIV K. NADKARNI) 16.November 1993 siehe Ansprüche 1,2,10,14,21 ---	1,2,8,11
P,X	EP,A,0 665 004 (LUCKY LTD.) 2.August 1995 siehe Seite 4, Zeile 24-35 siehe Seite 5, Zeile 42-45; Ansprüche 1-3,7 ---	1,3,6,8, 11
X	DATABASE WPI Week 9009 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-062693 XP002014027 & JP,A,02 014 819 (NIPPON SHASHIN INSA) , 18.Januar 1990 siehe Zusammenfassung --- -/--	1,3,8, 11,12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23.September 1996		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 03. 10. 96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Van Bellingen, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte males Aktenzeichen
PCT/EP 96/02017

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 9529 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-220736 XP002014028 & JP,A,07 133 211 (AYATSURA KESHOHIN; FUJI SHIKISO) , 23.Mai 1995 siehe Zusammenfassung ---</p>	1,3,6,9, 11
A	<p>EP,A,0 455 933 (DEGUSSA) 13.November 1991 siehe Seite 2, Zeile 42-50; Ansprüche 1-4,6 ---</p>	1,3,6-8, 12
A	<p>DE,A,24 24 599 (MIZUSAWA) 12.Dezember 1974 siehe Ansprüche 1,2 ---</p>	1,8
A	<p>DATABASE WPI Week 8523 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-137874 XP002014029 & JP,A,60 072 963 (HONSHU PAPER MFG.; TOYO DENKA KOGYO) , 25.April 1985 siehe Zusammenfassung -----</p>	1,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02017

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5261955	16-11-93	KEINE	
EP-A-665004	02-08-95	JP-A- 8040830	13-02-96
EP-A-455933	13-11-91	DE-C- 4014928	17-10-91
		AT-T- 106932	15-06-94
		DE-D- 59101828	14-07-94
		ES-T- 2055461	16-08-94
		JP-A- 4227769	17-08-92
		US-A- 5194089	16-03-93
DE-A-2424599	12-12-74	JP-A- 50007823	27-01-75
		GB-A- 1467506	16-03-77